

10
66-

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Off n l gungsschrift
①1 DE 3338380 A1

②1 Aktenzeichen: P 33 38 380.4
②2 Anmelde tag: 21. 10. 83
②3 Offenlegungstag: 26. 4. 84

⑤1 Int. Cl. 3:
B01J 23/85
B 01 J 27/18
C 07 C 47/22
C 07 C 45/35

DE 3338380 A1

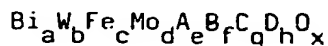
③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
22.10.82 JP P184668-82 27.07.83 JP P135740-83
⑦1 Anmelder:
Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co. Ltd., Osaka, JP
⑦4 Vertreter:
Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 8000 München;
Glaeser, J., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 2000 Hamburg

⑦2 Erfinder:
Sato, Takahisa; Takata, Masahiro, Himeji, Hyogo,
JP; Ueshima, Michio, Nishinomiya, Hyogo, JP;
Nagai, Isao, Suita, Osaka, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Katalysator zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden

Es wird ein Katalysator für die Herstellung von ungesättigten Aldehyden vorgeschlagen, der durch die folgende allgemeine Formel



gekennzeichnet ist, worin Bi Wismut, W Wolfram, Fe Eisen, Mo Molybdän, O Sauerstoff, A Nickel und/oder Kobalt, B mindestens ein Element aus der Gruppe von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Thallium, C mindestens ein Element aus der Gruppe von Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und Niob, D mindestens ein Element aus der Gruppe von Silicium, Aluminium, Zirkon und Titan bedeuten, a, b, c, d, e, f, g, h und x die Atomverhältnisse der Einzelemente angeben, wobei, falls d zu 12 genommen wird, a = 0,1 bis 10,0, b = 0,5 bis 10,0 (mit der Maßgabe, daß a/b = 0,01 bis 6,0), c = 0,1 bis 10,0, e = 2,0 bis 20,0, f = 0,001 bis 10,0, g = 0 bis 10,0 und h = 0 bis 30, während x eine durch die Atomverhältnisse der Einzelemente bestimmte Zahl bedeutet. Die Bi-Komponente ist hierin in Form eines vorhergehend durch Calciniierung eines Gemisches einer Wismutverbindung und einer Wolframverbindung auf eine Temperatur von 600 bis 900°C erhaltenen Oxids eingeführt.

DE 3338380 A1

01.10.83 3338380
WIEGAND NIEMANN
KOHLER GLAESER

PATENTANWÄLTE
European Patent Attorneys

MÜNCHEN
DR. M. KOHLER
DR. E. WIEGAND †
(1932-1982)

HAMBURG
DPL.-ING. J. GLAESER
DPL.-ING. W. NIEMANN †
(1937-1982)

TELEFON: 089-45 54 76/7
TELEGRAMME: KARPATENT
TELEX: 529068 KARP D

D-8000 MÜNCHEN 2
HERZOG-WILHELM-STR. 16

W. 44 405/83 - Ko/Ne

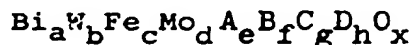
21. Oktober 1983

Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.
Osaka (Japan)

Katalysator zur Herstellung von ungesättigten
Aldehyden

Patentansprüche

1. Katalysator zur Herstellung von ungesättigten
Aldehyden, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator
5 der allgemeinen Formel



- entspricht, worin Bi Wismut, W Wolfram, Fe Eisen, Mo
10 Molybdän, O Sauerstoff, A Nickel (Ni) und/oder Kobalt
(Co), B mindestens eines der Elemente von Alkalimetallen,
Erdalkalimetallen und Thallium, C mindestens eines
der Elemente von Phosphor (P), Arsen (As), Bor (B), Antimon
(Sb), Zinn (Sn), Cer (Ce), Blei (Pb) und Niob (Nb),

21.10.83

3338380

- 2 -

- D mindestens eines der Elemente Silicium (Si), Aluminium (Al), Zirkonium (Zr) und Titan (Ti), a, b, c, d, e, f, g, h und x die Atomverhältnisse der Einzelemente bedeuten, wobei, falls d zu 12 angenommen wird, a = 0,1 bis 10,0, b = 0,5 bis 10,0 (mit der Maßgabe, daß $a/b = 0,01$ bis 6,0), c = 0,1 bis 10,0, e = 2,0 bis 20,0, f = 0,001 bis 10,0, g = 0 bis 10,0 und h = 0 bis 30 angeben und x die durch die Atomwertigkeiten der Einzelemente bestimmte Zahl angibt,
- 10 wobei die Bi-Komponente in Form eines vorhergehend durch Calcinierung eines Gemisches aus einer Wismutverbindung und einer Wolframverbindung bei einer Temperatur von 600 bis 900 °C erhaltenen Oxides eingeführt ist.
- 15 2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß, falls d als 12 genommen wird, a = 0,5 bis 5,0, b = 0,5 bis 4,0 (mit der Maßgabe, daß $a/b = 0,1$ bis 4,0), c = 0,2 bis 5,0, e = 3,0 bis 10,0, f = 0,02 bis 2,0, g = 0 bis 5,0 und h = 0,5 bis 10,0.

21.10.83

3338380

- 3 -

Die Erfindung befaßt sich mit einem Katalysator zur Herstellung von Acrolein und Acrylsäure oder Methacrolein und Methacrylsäure durch katalytische Dampfphasenoxidation von Propylen, Isobutylen oder tert.-Butanol mit
5 einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas. Insbesondere betrifft die Erfindung einen Katalysator zur Herstellung von Acrolein und Acrylsäure oder Methacrolein und Methacrylsäure, insbesondere Acrolein oder Methacrolein als Hauptprodukt, in hohen Ausbeuten und hohen
10 Selektivitäten durch katalytische Dampfphasenoxidation von Propylen, Isobutylen oder tert.-Butanol mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, wie z. B. Luft.

Es wurden bereits zahlreiche Vorschläge für Katalysatoren zur katalytischen Oxidation von Olefinen in
15 der Dampfphase zur Bildung der entsprechenden ungesättigten Aldehyde erbracht.

Ein typisches Beispiel ist ein hauptsächlich aus
20 Molybdän und Wismut aufgebauter Katalysator. Beispielsweise ist in der US-PS 2 941 007 ein Katalysator beschrieben, der aus Wismutmolybdat und Wismutphosphomolybdat aufgebaut ist, in der US-PS 3 171 859 ist ein Katalysator, der Eisen, Wismut, Phosphor und Molybdän als
25 Bestandteilselemente enthält, und in der US-PS 3 522 299 ein Katalysator, der Nickel, Kobalt, Eisen, Wismut und Molybdän als Hauptbestandteilselemente und Phosphor, Arsen, Bor, Kalium, Rubidium und Cäsium als Hilfsbestandteilselemente enthält, beschrieben.

30 Einige hauptsächlich aus Wolfram und Wismut aufgebaute Katalysatoren oder einige hauptsächlich aus Molybdän, Wismut und Wolfram aufgebaute Katalysatoren sind

gleichfalls bekannt. In der US-PS 3 089 909 ist ein aus Wismutwolframat aufgebauter Katalysator beschrieben und in der US-PS 3 825 600 ist ein Molybdän, Kobalt, Eisen, Wismut, Wolfram, Silicium und ein
5 Alkalimetall als Bestandteilelemente enthaltender Katalysator beschrieben.

Zahlreiche dieser früher vorgeschlagenen Katalysatoren erwiesen sich für industrielle Anwendungen
10 hinsichtlich der Ausbeuten an Acrolein und Acrylsäure oder Methacrolein und Methacrylsäure als unzufriedenstellend. Jedoch erwiesen sich einige der bisher vorgeschlagenen Katalysatoren als industriell brauchbar infolge verschiedener vorgenommener Verbesserungen.

15 Selbst diese industriell anwendbaren Katalysatoren zeigten sich, falls sie tatsächlich industriell gebraucht wurden, als nicht geeignet, um Acrolein und Acrylsäure oder Methacrolein und Methacrylsäure in so hohen Selektivitäten und Ausbeuten zu ergeben, wie in den Arbeitsbeispielen der Patentschriften angegeben, worin diese Katalysatoren beschrieben sind, sondern erzielten weit
20 niedrigere Werte der Ergebnisse. Dies dürfte vermutlich darauf zurückzuführen sein, daß im tatsächlichen industriellen Gebrauch die stark exotherme Natur der vorstehenden katalytischen Dampfphasenoxidationsreaktion das Auftreten von örtlichen abnormal hohen Temperaturbereichen verursacht, die auf dem Fachgebiet als Heißflecken bezeichnet werden, in der Katalysatorschicht
25 verursacht, die eine übermäßige Oxidation einleiten. Eine andere Ursache könnte darin beruhen, daß, da die Packungshöhe des Katalysators groß ist und der Druck in der Katalysatorschicht sich allmählich von dessen Einlaß zu dessen Auslaß ändert, die darin stattfindende
30 Oxidationsreaktion nicht die ideale ist. Ferner ist
35

ein Mehrkomponentenkatalysator, der Molybdän als Hauptbestandteil enthält, schwierig in einheitlicher Qualität zu erhalten, da Molybdän leicht mit zahlreichen Elementen unter Bildung komplizierter Komplexsalze des Molybdäns reagiert. Daher ist die Reproduzierbarkeit des Verhaltens unzufriedenstellend. Es ist deshalb natürlich, daß nicht alle hergestellten Katalysatoren fähig sind, solch hohe Werte des Verhaltens zu zeigen, wie in den Arbeitsbeispielen der vorstehend aufgeführten Patentschriften beschrieben.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht in einem Katalysator zur Herstellung ungesättigter Aldehyde, der Molybdän, Wismut und Wolfram enthält und frei von den vorstehenden Fehlern bei industriellen Anwendungen ist.

Als diese Aufgabe erfüllenden Katalysator liefert die vorliegende Erfindung einen Katalysator zur Herstellung von ungesättigten Aldehyden, wobei der Katalysator durch die allgemeine Formel



wiedergegeben wird, worin Bi Wismut, W Wolfram, Fe Eisen, Mo Molybdän, O Sauerstoff, A Nickel (Ni) und/oder Kobalt (Co), B mindestens ein Element aus der Gruppe von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Thallium, C mindestens ein Element aus der Gruppe von Phosphor (P), Arsen (As), Bor (B), Antimon (Sb), Zinn (Sn), Cer (Ce), Blei (Pb) und Niob (Nb), D mindestens ein Element aus der Gruppe von Silicium (Si), Aluminium (Al), Zirkonium (Zr) und Titan (Ti) bedeutet, und a, b, c, d, e, f, g, h und x die Atomverhältnisse der Einzelelemente angeben, wobei,

falls d zu 12 ~~genommen~~ wird, a = 0,1 bis 10,0, vorzugsweise 0,5 bis 5,0, b = 0,5 bis 10,0, vorzugsweise 0,5 bis 4,0 (mit der Maßgabe, daß $a/b = 0,01$ bis 6,0, vorzugsweise 0,1 bis 4,0), c = 0,1 bis 10,0, vorzugsweise 0,2 bis 5,0, e = 2,0 bis 20,0, vorzugsweise 3,0 bis 10,0, f = 0,001 bis 10,0, vorzugsweise 0,02 bis 2,0, g = 0 bis 10,0, vorzugsweise 0 bis 5,0 und h = 0 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 10,0, während x die durch die Atomwertigkeit der Einzelelemente vorgeschriebene Zahl bedeutet, wobei die Bi-Komponente hierin in Form eines vorhergehend durch Calcinierung eines Gemisches einer Wismutverbindung und einer Wolframverbindung bei einer Temperatur von 600 bis 900 °C erhaltenen Oxids eingeführt ist.

15

Der erfindungsgemäße Katalysator ist dadurch ausgezeichnet, daß Wismut sehr stabil mit Wolfram kombiniert ist und sein hohes katalytisches Verhalten selbst bei einer während langer Zeiträume fortgesetzten Reaktion beibehalten kann. Diese stabile Kombination zwischen Wismut und Wolfram wird durch Calcinieren von Wismut und Wolfram bei einer so hohen Temperatur wie 600 bis 900 °C erhalten.

20

25

Akademische Arbeiten wurden während einiger Zeit über Verbindungen ausgeführt, die aus Wismut und Wolfram aufgebaut sind und beispielsweise ist in Journal of Catalysis, Band 31, Seiten 200 bis 208 (1973) das Vorliegen verschiedener Wismutwolframate beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung durchgeführte Untersuchungen zeigten, daß diese Wolframate bei der Oxidation von Olefinen bei hoher, 400 °C überschreitender Temperatur aktiv sind, daß jedoch die Werte ihrer Aktivitäten keineswegs zufriedenstellend bei industriellem Gebrauch

30

sind. Bei weiteren Untersuchungen wurde jedoch im Rahmen der Erfindung festgestellt, daß durch Kombination eines Wismutwolframats weiterhin mit Molybdän, Eisen und anderen Metallelementen ein Katalysator erhalten werden
5 kann, der eine gute Wärmestabilität und ein überlegenes katalytisches Verhalten bei niedrigen Temperaturen zeigt und hohe Raum-Zeitausbeuten ergibt.

In der US-PS 4 148 757 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators vorgeschlagen, bei dem ein
10 Gemisch aus Wismut und Wolfram zu den anderen Katalysatorbestandteilen zugesetzt wird. Bei diesem Verfahren wird jedoch keine Calcinierung unter solchen Bedingungen ausgeführt, die zur vorhergehenden Bildung einer stabilen
15 Wismut-Wolframverbindung führen würde.

Im Gegensatz hierzu hat der erfindungsgemäße Katalysator ein sehr hohes Verhaltensniveau und wird unter Anwendung von Wismut und Wolfram hergestellt, die vorher-
20 gehend bei hoher Temperatur calciniert wurden. Dieses Katalysatorherstellungsverfahren ist industriell sehr vorteilhaft, da es eine weit bessere Reproduzierbarkeit zeigt als die üblichen Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, die hauptsächlich aus Wismut- und Molyb-
25 dänverbindungen aufgebaut sind.

Ferner ist es überraschend, festzustellen, daß im erfindungsgemäßen Katalysator Wismut sehr stark mit Wolfram kombiniert ist und daß die Röntgenbeugungsanalyse
30 zeigt, daß während der Herstellung des Katalysators das Wismut fest mit Wolfram kombiniert verbleibt und infolgedessen verhindert wird, daß solche Wismutverbindungen, wie Wismuttrioxid und Wismutmolybdat gebildet

21.10.83

3338380

- 8 -

werden. Es wurde weiterhin gezeigt, daß beim erfindungs-
gemäßen Katalysator Wismut und Wolfram, obwohl sie fest
miteinander kombiniert gehalten werden, weiterhin mit den
anderen Bestandteilselementen kombiniert werden. Die
5 Röntgenbeugungsanalyse führte zu der Bestätigung, daß,
selbst nachdem der Katalysator bei der Oxidation von
Olefinen während langer Zeiträume verwendet wurde, der
Zustand der Kombination der Bestandteilselemente im Ka-
talsator sich kaum geändert hatte.

10 Außerdem kann bei dem Katalysator gemäß der Erfin-
dung die Reaktionstemperatur niedriger als bei den be-
kannten Verfahren gehalten werden und die Gesamtausbeute
an Acrolein und Acrylsäure oder Methacrolein und Meth-
15 acrylsäure kann erhöht werden und es kann die Selektivität
für Acrolein oder Methacrolein gesteigert werden.

Vorzugsweise wird der erfindungsgemäße Katalysator
zu einer Ringform mit einer Öffnung in der Längsrichtung
20 so geformt, daß er einen Außendurchmesser von 3,0 bis
10,0 mm bei einer Länge vom 0,5- bis 2,0-fachen des
Außendurchmessers und einem Innendurchmesser vom 0,1-
bis 0,7-fachen des Außendurchmessers besitzt. Bei einer
Formung des Katalysators in dieser Weise können die fol-
25 genden Vorteile erhalten werden.

(1) Der geometrische Oberflächenbereich des Kata-
lysators nimmt zu und dadurch steigt auch die Umwandlung
des Olefins. Das in den Poren der Katalysators gebildete
30 Acrolein oder Methacrolein diffundiert rascher als bei
zylindrischen Katalysatoren, da die zur Abtrennung und
Diffusion bestehenden Durchgänge verkürzt sind. Infolge-
dessen nimmt die nachfolgende Reaktion von Acrolein oder

21.10.88

3338380

- 9 -

Methacrolein zu Acrylsäure oder Methacrylsäure, Essigsäure, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ab.

5 (2) Wie sich auf Grund der ringartigen Form erwarten läßt, nimmt der Druckabfall in der Katalysatorschicht ab und bei der technischen Produktion kann an Kosten für den Kraftverbrauch der Gebläse gespart werden.

10 (3) Die Entfernung der Wärme aus den auf Grund der sehr exothermen Natur der katalytischen Dampfphasenoxidation verursachten Heißflecken wird erhöht und die vorstehend abgehandelten exothermen Folgereaktionen werden gesenkt. Infolgedessen nimmt die Temperatur der Heißflecken ab und der Anstieg des durch Sublimation von
15 Molybdän als einem Katalysatorbestandteil verursachten Druckabfalls während der Reaktion wird verringert. Dies ergibt eine Erhöhung der aktiven Lebensdauer des Katalysators.

20 Verschiedene Verfahren zur Herstellung des Katalysators gemäß der Erfindung können gewählt werden, solange die vorstehend aufgeführten charakteristischen Merkmale beibehalten werden.

25 Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung des kombinierten Wismut-Wolfram-Produktes ist nachfolgend beschrieben.

30 Eine Wismutverbindung, wie Wismutnitrat, Wismuthydroxid oder Wismutoxid und eine Wolframverbindung, wie Ammoniumparawolframat oder Wolframoxid werden miteinander zusammen mit einer geringen Menge Wasser vermischt. Das Gemisch wird getrocknet und dann bei den hohen Tem-

- peraturen von 600 bis 900 °C, vorzugsweise 700 bis 850 °C, calciniert. Das calcinierte Produkt wird pulverisiert. Die Pulverisierung wird am günstigsten zu einer feineren Größe durchgeführt, jedoch ist eine Pulverisierung zu einer zu feinen Größe verlustvoll. Üblicherweise sind Größen kleiner als 152 µm (100 mesh) ausreichend. In dieser Weise kann die Wismut-Wolframverbindung erhalten werden.
- 5
- 10 Ein spezifisches Beispiel für die Herstellung der Katalysatormasse gemäß der Erfindung unter Anwendung des erhaltenen kombinierten Wismut-Wolfram-Produktes wird nachfolgend beschrieben.
- 15 Eine wäßrige Lösung einer Eisenverbindung, wie Eisennitrat, wird zu einer wäßrigen Lösung einer Molybdänverbindung, wie Ammoniummolybdat, zugesetzt. Ferner werden wäßrige Lösungen der Metallelemente A, B, C und D zugegeben. Beispielsweise werden eine wäßrige Lösung
- 20 von Kobalt(II)-nitrat (falls A aus Kobalt besteht), eine wäßrige Lösung eines Alkalihydroxids (falls B aus einem Alkalimetall besteht), eine wäßrige Lösung von Phosphorsäure (falls C aus Phosphor besteht) und kolloidale Kieselsäure (falls D Silicium ist) zugesetzt und sämtliche
- 25 zugegebenen Bestandteile werden gut vermischt. Das pulverisierte, kombinierte Wismut-Wolfram-Produkt wird zu der erhaltenen Aufschlammung zugegeben und gut vermischt. Das Gemisch wird konzentriert. Das erhaltene tonartige Material wird geformt und dann in Luft bei einer Temperatur
- 30 von 350 bis 650 °C, vorzugsweise 400 bis 600 °C, calciniert, um den fertigen Katalysator zu erhalten.

Erforderlichenfalls kann ein pulverförmiges Trägermaterial zu der vorstehenden Aufschlammung zugesetzt werden.

Der Träger wird beispielsweise aus Silicagel, Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, Diatomeenerde, Titanoxid, Celite und dgl. gewählt. Silicagel, Titanoxid und Celite sind besonders geeignet.

5

Bei dem kombinierten Wismut-Wolfram-Produkt, d. h. dem aus einer Wismutverbindung und einer Wolframverbindung gebildeten Oxid beträgt das Atomverhältnis von Wismut zu Wolfram 0,01 bis 6,0, vorzugsweise 0,1 bis 4,0. Falls
10 dieses Atomverhältnis 6,0 überschreitet, kann das kombinierte Wismut-Wolfram-Produkt keinen stabilen Zustand der Kombination annehmen und während der Herstellung oder während des Gebrauches des Katalysators wird die Kombination von Wismut mit Wolfram zerstört und das
15 Wismut rekombiniert mit anderen Bestandteilen. Infolgedessen gerät die Kombination der Katalysatorbestandteile aus dem Gleichgewicht und die erhaltenen Ergebnisse werden nachteilig.

20 Das kombinierte Wismut-Wolfram-Produkt muß ein solches sein, welches durch Calcinierung einer Wismutverbindung und einer Wolframverbindung bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 900 °C erhalten wurde. Bei der Calcinierung bei dieser hohen Temperatur wird ein stabiles
25 Oxid gebildet. Die Einverleibung dieses Oxids in den Katalysator gemäß der Erfindung erhöht dessen katalytisches Verhalten auf ein sehr hohes Niveau. Ein durch Calcinierung einer Wismutverbindung und einer Wolframverbindung bei einer niedrigeren Temperatur als 600 °C erhaltenes Produkt ist im Katalysator nicht stabil, selbst
30 wenn das Wismut/Wolfram-Atomverhältnis den vorstehenden Bereich erfüllt. Ein derartig s Produkt kann das Gleichgewicht der Kombination während der Herstellung oder des

Gebrauches des Katalysators zerstören. Ein durch Calcini-
erung einer Wismutverbindung und einer Wolframverbin-
dung bei einer 900 °C überschreitenden Temperatur erhal-
tenes Produkt ist in den meisten Fällen kein stabil kom-
5 biniertes Produkt und ist für Änderungen im Katalysator
anfällig.

Die Rohmaterialien für den erfindungsgemäßen Kata-
lyikator sind nicht auf die vorstehend als Beispiele auf-
10 geführten Verbindungen beschränkt. Beispielsweise können
im Fall der Wismut- und Wolframkomponenten auch Wismut-
halogenide, wie Wismutchlorid, Wismutcarbonat, Wismut-
bicarbonat, Wismuthydroxid, Salze organischer Säuren
des Wismuts, wie Wismutacetat, Alkaliwolframate, wie
15 Natriumwolframat, und Wolframhalogenide, wie Wolfram-
chlorid, verwendet werden. Selbstverständlich muß, falls
Halogenide oder Alkalisalze verwendet werden, die Auf-
schlammung vollständig nach der Filtration gewaschen wer-
den. Hinsichtlich der anderen Katalysatorkomponenten,
20 wie Molybdän und Eisen, können nicht nur deren Nitrate
und organischen Säuresalze, sondern auch andere Verbin-
dungen derselben verwendet werden, die verschiedene Oxide
unter den Katalysatorherstellungsbedingungen bilden können.
Verbindungen, welche zwei oder drei Bestandteilselemente
25 des Katalysators enthalten, können natürlich in gleicher
Weise eingesetzt werden.

Sämtliche weiteren Katalysatorherstellungsmethoden
können angewandt werden, bei denen die Katalysatorbe-
30 standteile in einheitlichem Gemisch vorliegen. Beispiels-
weise kann der gewünschte Katalysator erhalten werden,
indem die Wismut-Wolframverbindung in Pulverform mit
einem pulverförmigen Gemisch aus den Oxiden von Kobalt,
Eisen, Molybdän, Silicium und Alkalioxiden vermischt wird,

ein Binder, wie Carboxymethylcellulose, welcher bei der
Calcinierung verschwindet, zugesetzt wird, das Material
einheitlich verknetet wird und das erhaltene verknetete
Gemisch in der vorstehend beschriebenen Weise aufgearbeitet
5 wird.

Falls ein Ausgangsgasgemisch aus 1 bis 12 Vol.% eines
Olefins oder tert.-Butanols, 3 bis 20 Vol.% Sauerstoff,
0 bis 60 Vol.% Dampf und 20 bis 80 Vol.% eines Inert-
10 gases, wie Stickstoffgas oder Kohlendioxidgas, in Gegen-
wart des in der vorstehenden Weise erhaltenen Katalysators
bei einer Reaktionstemperatur von 250 bis 450 °C und
einem Druck von 1 bis 10 Atm bei einer Kontaktzeit von
1,0 bis 10,0 Sekunden umgesetzt wird, wird der entspre-
15 chende ungesättigte Aldehyd erhalten.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann sowohl bei
einer Reaktion vom Festbetttyp als auch bei einer Reaktion
vom Fließbetttyp oder Wirbelschichtbetttyp verwendet werden.
20

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele
dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne daß
die Erfindung auf die folgenden Beispiele beschränkt ist.

25 Die Umwandlung, Selektivitäten und Ein-Durchgangs-
Ausbeuten gemäß der Erfindung sind wie folgt definiert:

$$\text{Umwandlung (\%)} = \frac{\text{Mol an umgesetztem Olefin oder tert.-Butanol}}{\text{Mol an zugeführtem Olefin oder tert.-Butanol}} \times 100$$

30

$$\text{Selektivität (\%)} = \frac{\text{Mol an gebildetem (Meth)acrolein oder (Meth)acrylsäure}}{\text{Mol an umgesetztem Olefin oder tert.-Butanol}} \times 100$$

$$\text{Ein-Durchgangs-Ausbeute (Mol\%)} = \frac{\text{Mol an gebildetem (Meth)acrolein oder (Meth)acrylsäure}}{\text{Mol an zugeführtem Olefin oder tert.-Butanol}} \times 100$$

5

Beispiel 1

- 10 486 g Wismutnitrat wurden in 1000 ml destilliertem Wasser gelöst, welches mit 104 ml konzentrierter Salpetersäure angesäuert war. Zu der erhaltenen wässrigen Lösung wurden 1100 ml wässriges Ammoniak (28 %) zugesetzt, wobei ein weißer Niederschlag erhalten wurde. Der Nie-
- 15 derschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der erhaltene weiße Kuchen wurde vollständig mit 464 g Wolframtrioxid gemischt. Das Gemisch wurde bei 230 °C während 16 Stunden getrocknet und dann bei 750 °C während 2 Stunden unter einem Luftstrom calciniert.
- 20 Die erhaltene gelbe Masse wurde zu einer Größe kleiner als 152 µm (100 mesh) pulverisiert und es wurde ein gelbes Pulver erhalten. Die Röntgenbeugungsanalyse (Kathode Cu-K_α) des Pulvers zeigte, daß es aus einem Gemisch von Bi₂(WO₄)₃ mit Spitzen bei d = 2,973, 3,207, 2,706, 1,648
- 25 und 1,915 und WO₃ mit Spitzen bei d = 3,632, 3,817, 3,739 und 2,610 bestand. Die Ergebnisse dieser Analyse stimmen mit der Beschreibung im vorstehend abgehandelten Journal of Catalysis, Band 31, Seite 200 bis 208 (1973) überein. Es wurde keine auf Wismutoxid zurückzuführende
- 30 Spitze beobachtet.

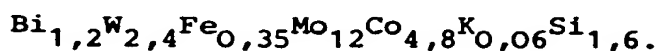
- Getrennt wurde eine wässrige Lösung von 1164 g Kobaltnitrat in 800 ml destilliertem Wasser, eine wässrige Lösung von 118 g Eisen(III)-nitrat in 400 ml destil-
- 35 liertem Wasser und eine wässrige Lösung von 400 g Kieselsäuresol mit einem Gehalt von 20 Gew.% Kieselsäure und

5,1 g Kaliumnitrat in 100 ml destilliertem Wasser zu einer wäßrigen Lösung von 1766 g Ammoniummolybdat in 8000 ml destilliertem Wasser zugesetzt und das Gemisch bei Raumtemperatur gerührt.

5

Die erhaltene Suspension wurde unter Erhitzen eingeeengt, getrocknet und pulverisiert. Das in der vorstehenden Weise erhaltene gelbe Pulver wurde zu diesem Pulver zugesetzt und die Materialien wurden vollständig vermisch. Destilliertes Wasser wurde zugesetzt und das Gemisch wurde gut verknetet. Das verknetete Gemisch wurde zu Pellets mit einem Durchmesser von 5,5 mm und einer Länge von 7 mm geformt, getrocknet und dann unter einem Luftstrom bei 450 °C während 6 Stunden zur Bildung des fertigen Katalysators calciniert. Die Zusammensetzung in Atomverhältnissen dieses Katalysators mit Ausnahme von Sauerstoff waren die folgenden, wobei die Zusammensetzungen der Katalysatoren in dieser Weise auch nachfolgend angegeben werden:

20



Wenn der fertige Katalysator durch Röntgenbeugung analysiert wurde, wurden die vorstehend angegebenen Spitzen von Wismutwolframat beobachtet, jedoch wurde keine Spitze beobachtet, die auf Verbindungen zurückzuführen sein konnte, die durch Kombination von Wismut mit anderen Elementen als Sauerstoff gebildet wurden, beispielsweise Wismutmolybdate.

30

Ein Teil (1520 ml) des erhaltenen Katalysators wurde in ein Stahlreaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 25,4 mm zu einer Schichtlänge von 3000 mm eingefüllt

und ein äußeres Heizmedium (geschmolzenes Salz) wurde auf 295 °C erhitzt. Ein Ausgangsgas aus 7 Vol.% Propylen, 12,6 Vol.% Sauerstoff, 10,0 Vol.% Dampf und 70,4 Vol.% Stickstoff wurde in das Reaktionsrohr eingeführt und
5 die Umsetzung erfolgte während einer Kontaktzeit von 2,0 Sekunden (bei NTP). Die in Tabelle I aufgeführten Ergebnisse wurden erhalten.

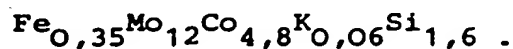
Die Reaktionsprodukte wurden durch Gaschromatographie und Säuretitrationsverfahren analysiert.
10

Nachdem der Katalysator während eines Zeitraums von 5000 Stunden verwendet worden war, wurde er abgenommen und durch Röntgenbeugung analysiert. Es wurde keine
15 merkliche Änderung des Katalysators gegenüber dem Zustand vor dem Gebrauch beobachtet.

Vergleichsbeispiel 1

20 Ein Katalysator mit der folgenden Zusammensetzung wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch das calcinierte Produkt aus der Wismutverbindung und der Wolframverbindung nicht verwendet wurde:

25

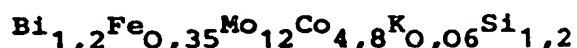


Der erhaltene Katalysator wurde bei der gleichen Reaktion unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1
30 verwendet. Es wurden die in Tabelle I aufgeführten Ergebnisse erhalten.

21.10.83

Vergleichsbeispiel 2

Ein Katalysator mit der folgenden Zusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch kein Wolframtrioxid verwendet wurde:



Der erhaltene Katalysator wurde bei der gleichen Reaktion und unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 3

15

Ein Katalysator mit der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 1 wurde durch Wiederholung von Beispiel 1 mit der Ausnahme erhalten, daß die Wismutverbindung und die Wolframverbindung bei 500 °C während 2 Stunden calciniert wurden. Es wurden die in Tabelle I aufgeführten Ergebnisse erhalten.

Beispiel 2

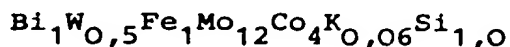
405 g Wismutnitrat wurden in 920 ml destillierten Wasser gelöst, welches mit 80 ml konzentrierter Salpetersäure angesäuert war. 138 g Natriumwolframat wurden in 1700 ml Wasser gelöst und der pH-Wert der Lösung wurde auf 2,2 mit Salpetersäure eingestellt. Die Lösung wurde dann auf 80 °C erhitzt und zu der Wismutnitratlösung unter Rühren zugefügt. Der erhaltene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis das Natriumion nicht länger feststellbar war. Der erhaltene weiße Kuchen wurde in der gleichen Weise wie

21.10.83

in Beispiel 1 behandelt und ein gelbes Pulver erhalten. Wenn dieses Pulver durch Röntgenbeugung analysiert wurde (Kathode Cu-K_α) wurden starke Beugungsspitzen bei $d = 3,147, 2,719, 1,925$ und $1,617$ beobachtet. Diese
5 Spitzen stimmen mit denjenigen von Bi₂WO₆ überein, die in der vorstehend angegebenen Literaturstelle beschrieben sind. Keine auf Wismutoxid zurückzuführende Spitze wurde beobachtet.

10 Getrennt wurden eine wäßrige Lösung von 970 g Kobaltnitrat in 800 ml destilliertem Wasser, eine wäßrige Lösung von 336 g Eisen(III)-nitrat in 1000 ml destilliertem Wasser und eine wäßrige Lösung von 400 g Kieselsäuresol mit einem Gehalt von 20 Gew.% Kieselsäure und 5,1 g Kalium-
15 nitrat in 100 ml destilliertem Wasser zu einer wäßrigen Lösung von 1766 g Ammoniummolybdat in 8000 ml destilliertem Wasser zugesetzt und bei Raumtemperatur verrührt.

Zu der erhaltenen Suspension wurden 90 ml konzentrierte Salpetersäure und 600 g Ammoniumnitrat zugesetzt
20 und dann wurde das vorstehende gelbe Pulver zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren unter Erhitzen konzentriert. Das konzentrierte Produkt wurde dann in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 geformt und getrocknet und dann bei
25 450 °C während 6 Stunden unter einem Luftstrom zur Bildung eines Katalysators mit der folgenden Zusammensetzung:



30 calciniert.

Der erhaltene Katalysator wurde bei der gleichen Reaktion und unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 verwendet, wobei die in Tabelle I aufgeführten
35 Ergebnisse erhalten wurden.

Beispiel 3

Unter Anwendung des Katalysators von Beispiel 1 wurde Propylen in hoher Konzentration mit Luft und Dampf umgesetzt. Die in Tabelle I aufgeführten Ergebnisse wurden erhalten.

Beispiele 4 bis 11

Katalysatoren mit den in Tabelle I angegebenen Zusammensetzungen wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Propylen wurde unter den in Tabelle I aufgeführten Bedingungen oxidiert; die Ergebnisse sind gleichfalls in Tabelle I enthalten.

Als Ausgangsmaterialien für Nickel, Cäsium, Barium, Strontium, Calcium, Aluminium, Magnesium und Blei wurden die Nitrate dieser Metalle verwendet. Als Ausgangsmaterial für Rubidium wurde Rubidiumhydroxid verwendet.

Als Ausgangsmaterialien für Titan, Niob, Antimon und Zirkon wurden die Oxide dieser Metalle verwendet. Phosphorsäure wurde als Ausgangsmaterial für Phosphor verwendet und Borsäure wurde als Ausgangsmaterial für Bor verwendet.

Beispiel 12

Ein Katalysator mit der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 1, der nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 hergestellt worden war, wurde zu der Form eines Ringes mit einem Außendurchmesser von 6,0 mm, einer Länge von 6,6 mm und einem Innendurchmesser von 1,0 mm geformt. Der Katalysator wurde bei der gleichen Reaktion wie in Beispiel 1 eingesetzt; die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

3338380

Tabelle I

Beispiel		1	2	3	4	5	6
Zusammensetzung d. Katalysators (Atomverhältnisse)	Bi	1,2	1	1,2	1,2	1,2	1,2
	W	2,4	0,5	2,4	2,4	2,4	2,4
	Fe	0,35	1	0,35	1,8	1,2	1,2
	Mo	12	12	12	12	12	12
	A	Co 4,8	Co 4,0	Co 4,8	Co 4,8	Co 4,8	Co 4,8
Zusammensetzung d. Ausgangsgases (Vol%)	B	K 0,06	K 0,06	K 0,06	K 0,05		
	C	-	-	-	-	-	-
Zusammensetzung d. Ausgangsgases (Vol%)	D	Si 1,6	Si 1,6	Si 1,6	Si 1,6	Si 1,6	Si 1,6
						Ti 1,2	
Zusammensetzung d. Ausgangsgases (Vol%)	Propylen	7	7	9	7	7	7
	Sauerstoff	12,6	12,6	13,5	12,6	12,6	12,6
	Dampf	10	10	26,7	10	10	10
	Stickstoff und andere	70,4	70,4	50,8	70,4	70,4	70,4
Reaktionstemperatur (°C)		295	295	280	300	310	300
Kontaktzeit (Sekunden)		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Propylenumwandlung (Mol%)		97,5	97,0	96,5	97,0	93,5	95,1
Selektivität für Acrolein (Mol%)		88,4	90,2	90,4	86,1	87,6	85,1
Selektivität für Acrylsäure (Mol%)		8,3	6,8	5,8	10,3	9,7	11,5
Ein-Durchgangsausbeute an Acrolein (Mol%)		86,2	87,5	87,2	83,5	81,9	80,9
Ein-Durchgangsausbeute an Acrylsäure (Mol%)		8,1	6,6	5,7	10,0	9,1	10,9
Gesamtausbeute an Acrolein und Acrylsäure (Mol%)		94,3	94,1	92,9	93,5	91,0	91,8

Tabelle I (Fortsetzung)

Zusammensetzung des Katalysators (Atomverhältnisse)	Beispiel											
	7	8	9	10	11	12	12	12	12	12	12	12
BI	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
W	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Fe	1,2	2,4	2,4	2,4	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	0,35
Mo	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
A	Co 4,8	Ni 1,0 Co 3,0	Ni 1,0 Co 3,0	Co 0,6	Ni 8,0	Co 4,8						
B	Ca 0,06	Rb 0,12	K 0,25	K 0,05 Ca 0,05	Cs 0,03 Mg 0,05	K 0,06						
C	-	P 1,2	B 2,8	Pb 1,0	Nb 1,0 Sb 1,0	-						
D	Si 1,6	Si 5,0	Si 5,0	Zr 1,0	Si 1,6	Si 1,60						
Propylen	7	7	7	7	7	7						
Sauerstoff	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6	12,6						
Dampf	0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0						
Stickstoff und andere	80,4	70,4	70,4	70,4	70,4	70,4						
Reaktionstemperatur (°C)	300	310	310	320	290	295						
Kontaktzeit (Sekunden)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0						
Propylenumwandlung (Mol%)	96,8	95,5	94,3	92,9	93,6	98,5						
Selektivität für Acrolein (Mol%)	84,6	79,1	77,5	77,0	75,0	90,5						
Selektivität für Acrylsäure (Mol%)	11,8	13,0	12,7	12,1	12,9	7,0						
Ein-Durchgangsausbeute an Acrolein (Mol%)	81,9	75,5	73,1	71,5	70,2	89,1						
Ein-Durchgangsausbeute an Acrylsäure (Mol%)	11,4	12,4	12,0	11,2	12,1	6,9						
Gesamtausbeute an Acrolein und Acrylsäure (Mol%)	93,3	87,9	85,1	82,7	82,3	96,0						

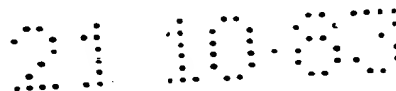


Tabelle I (Fortsetzung)

Vergleichsbeispiel		1	2	3
Zusammensetzung des Katalysators (Atomverhältnisse)	Bi	-	1,2	1,2
	W	-	-	2,4
	Fe	0,35	0,35	0,35
	Mo	12	12	12
	A	Co 4,8	Co 4,8	Co 4,8
Zusammensetzung d. Gase	B	K 0,06	K 0,06	K 0,06
	C	-	-	-
	D	Si 1,6	Si 1,6	Si 1,6
Zusammensetzung d. Gase (Vol.-%)	Propylen	7	7	7
	Sauerstoff	12,6	12,6	12,6
	Dampf	10,0	10,0	10,0
	Stickstoff und andere	70,4	70,4	70,4
Reaktionstemperatur (°C)		400	295	295
Kontaktzeit (Sekunden)		2,0	2,0	2,0
Propylenumwandlung (Mol-%)		9,5	88,8	89,4
Selektivität für Acrolein (Mol-%)		75,0	85,5	87,5
Selektivität für Acrylsäure (Mol-%)		3,6	6,5	9,5
Eln-Durchgangsausbeute an Acrolein (Mol-%)		7,1	73,4	78,2
Eln-Durchgangsausbeute an Acrylsäure (Mol-%)		0,3	5,6	8,5
Gesamtausbeute an Acrolein und Acrylsäure (Mol-%)		7,4	79,0	86,7

Beispiel 13

Ein Katalysator mit der folgenden Zusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme hergestellt, daß die Temperatur beim Calcinieren des Katalysators zu 500 °C geändert wurde.

Der Katalysator wurde in ein Stahlreaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 25,4 mm zu einer Schichtlänge von 3000 mm eingefüllt und ein äußeres Heizmedium wurde auf 340 °C erhitzt. Ein aus 6 Vol.% Isobutylene, 13,2 Vol.% Sauerstoff, 10,0 Vol.% Dampf und 70,8 Vol.% Stickstoff aufgebautes Ausgangsgas wurde in das Reaktionsrohr eingeführt und während einer Kontaktzeit von 2,5 Sekunden umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II aufgeführt.

Das Produkt wurde durch Gaschromatographie analysiert.

20

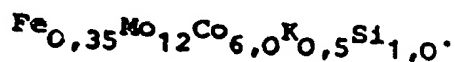
Nachdem der Katalysator bei der Reaktion während eines Zeitraums von 5000 Stunden verwendet worden war, wurde er abgenommen und durch Röntgenbeugung analysiert. Keine merkliche Änderung gegenüber dem Katalysator vor dem Gebrauch wurde festgestellt.

25

Vergleichsbeispiel 4

Ein Katalysator mit der folgenden Zusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 13 mit der Ausnahme hergestellt, daß das bei hoher Temperatur calcinierte Produkt aus der Wismutverbindung und der Wolframverbindung nicht verwendet wurde:

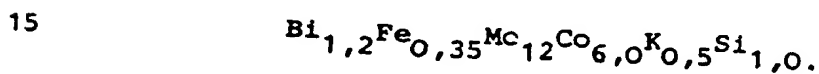
30



Der erhaltene Katalysator wurde bei der gleichen Reaktion und unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 13 verwendet; die Ergebnisse sind in Tabelle II enthalten.

Vergleichsbeispiel 5

Ein Katalysator mit der folgenden Zusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 13 mit der Ausnahme hergestellt, daß kein Wolframtrioxid verwendet wurde:



Der erhaltene Katalysator wurde bei der gleichen Reaktion und unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie in Beispiel 13 verwendet; die in Tabelle II aufgeführten Ergebnisse wurden erhalten.

Vergleichsbeispiel 6

Ein Katalysator mit der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 13 wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 13 mit der Ausnahme erhalten, daß die Wismutverbindung und die Wolframverbindung bei 500 °C während 2 Stunden behandelt wurden. Der erhaltene Katalysator wurde bei der gleichen Reaktion und unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 13 verwendet; die in Tabelle II aufgeführten Ergebnisse wurden erhalten.

Beispiel 14

Ein Katalysator mit der folgenden Zusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 mit der Ausnahme hergestellt, daß Rubidiumhydroxid anstelle von Kaliumnitrat verwendet wurde und daß die Katalysatorcalciniertemperatur zu 500 °C geändert wurde:



Der erhaltene Katalysator wurde bei der gleichen Reaktion und unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 13 verwendet; die in Tabelle II aufgeführten Ergebnisse wurden erhalten.

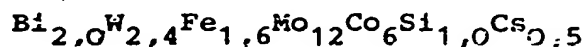
Beispiel 15

485 g Wismutnitrat wurden in 100 ml destilliertem Wasser gelöst, welches mit 104 ml konzentrierter Salpetersäure angesäuert war. Zu der wäßrigen Lösung wurden 1100 ml wäßriges Ammoniak (28 %) zugesetzt, und es wurde ein weißer Niederschlag gebildet. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der erhaltene weiße Kuchen wurde gründlich mit 279 g Wolframtrioxid vermischt. Das Gemisch wurde bei 230 °C während 16 Stunden getrocknet und dann bei 750 °C während 2 Stunden unter einem Luftstrom calciniert. Die erhaltene gelbe Masse wurde zu einer Größe kleiner als 152 µm (100 mesh) pulverisiert und es wurde ein gelbes Pulver erhalten.

Getrennt wurden eine wäßrige Lösung von 873 g Kobaltnitrat in 800 ml destilliertem Wasser, eine wäßrige Lösung von 323 g Eisen(III)-nitrat in 1000 ml destil-

liertem Wasser und eine wäßrige Lösung von 150 g Kiesel-
säuresol mit einem Gehalt von 20 Gew.% Kieselsäure und
48,7 g Cäsiumnitrat in 300 ml destilliertem Wasser zu
einer wäßrigen Lösung von 1060 g Ammoniummolybdat in
5 8000 ml destilliertem Wasser zugesetzt und das Gemisch
bei Raumtemperatur gerührt.

90 ml konzentrierte Salpetersäure und 500 g Ammonium-
nitrat wurden zu der erhaltenen Suspension zugesetzt und
10 dann wurde das vorstehende gelbe Pulver zugegeben. Das
Gemisch wurde unter Erwärmen und Rühren konzentriert,
in der gleichen Weise wie in Beispiel 13 geformt und
dann bei 500 °C während 6 Stunden unter einem Luftstrom
calciniert, so daß ein Katalysator mit der folgenden
15 Zusammensetzung



erhalten wurde.

20

Der erhaltene Katalysator wurde bei der gleichen
Reaktion und unter den gleichen Bedingungen wie in Bei-
spiel 13 verwendet; die erhaltenen Ergebnisse sind in
Tabelle II aufgeführt.

25

Beispiele 16 bis 22

Katalysatoren mit den in Tabelle II aufgeführten
Zusammensetzungen wurden in der gleichen Weise wie in
30 Beispiel 13 hergestellt. Isobutylen wurde unter den in
Tabelle II aufgeführten Reaktionsbedingungen oxidiert;
die Ergebnisse sind in Tabelle II enthalten.

Als Ausgangsmaterialien für Thallium und Cer wurden deren Nitrate verwendet. Zinnchlorid wurde als Ausgangsmaterial für Zinn verwendet und ortho-Arsensäure wurde als Ausgangsmaterial für Arsen verwendet.

5

Beispiel 23

Ein Katalysator mit der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 13, der nach dem gleichen Verfahren wie in
10 Beispiel 13 hergestellt worden war, wurde zu der Form eines Ringes mit einem Außendurchmesser von 6,0 mm, einer Länge von 6,6 mm und einem Innendurchmesser von 2,0 mm geformt. Der ringartige Katalysator wurde bei
15 der gleichen Reaktion wie in Beispiel 13 eingesetzt, wobei die in Tabelle II aufgeführten Ergebnisse erhalten wurden.

Tabelle II

		Beispiel						
		13	14	15	16	17	18	
Zusammensetzung des Katalysators (Atomverhältnis)	Bi	1,2	3,6	2,0	1,2	1,2	1,2	
	W	2,4	1,8	2,4	2,4	2,4	2,4	
	Fe	0,35	1,2	1,6	0,35	0,35	0,35	
	Mo	12	12	12	12	12	12	
	A	Co 6,0	Co 6,0	Co 6,0	Co 6,0	Co 6,0	Co 6,0	Co 6,0
B	K 0,5	Rb 0,5	Cs 0,5	Ba 0,1	Cs 0,5	Tl 0,5	K 0,5	Sr 0,2
C	-	-	-	-	-	P 0,5	C 1,0	
D	Zr 1,0	Si 1,0	Si 1,0	Si 1,0	Si 5,0	Si 1,0	Si 1,0	So 1,0
						Al 1,0	Tl 1,0	
Reaktionstemperatur (°C)		320	330	330	320	320	320	320
Kontaktzeit (Sekunden)		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Isobutylenumwandlung (Mol%)		99,5	98,7	99,0	99,1	98,9	98,8	98,8
Selektivität - durch - ausbeute - (Mol%)	Methacrolein	85,2	86,4	86,9	85,1	81,0	77,9	
	Methacrylsäure	2,9	2,4	2,2	2,7	3,0	4,0	
	Methacrolein	84,8	85,3	86,0	84,3	80,1	77,0	
	Methacrylsäure	2,9	2,4	2,2	2,7	3,0	4,0	

Tabelle II (Fortsetzung)

		Beispiel					
		19	20	21	22	23	
Zusammensetzung des Katalysators (Atomverhältnis)	Bi	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	
	W	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	
	Fe	3,0	3,0	2,4	2,4	0,35	
	Mo	12	12	12	12	12	
	A	Co 6,0	Ni 8,0	Co 3,0 Ni 1,0	Co 3,0 Ni 1,0	Co 6,0	
B	K	0,5	Cs 0,2	K 1,0	K 1,0	K 0,5	
	Ca	0,2	Mg 0,2				
C	Pb	1,0	Nb 1,0	B 2,8	As 0,5	-	
			Sb 1,0		Sn 0,5		
D	Si	1,0	Si 1,0	Si 5,0 Al 1,0	Si 1,0	Si 1,0	
Reaktionstemperatur (°C)		320	315	330	320	320	
Kontaktzeit (Sekunden)		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
Isobutylenumwandlung (Mol%)		98,3	99,3	97,3	97,4	99,5	
Selektivität - Durch- gangs- rate (Mol%)	Methacrolein	77,6	76,5	74,8	74,2	86,6	
	Methacrylsäure	4,4	4,1	4,8	5,0	2,3	
	Methacrolein	76,3	76,0	72,8	72,3	86,2	
	Methacrylsäure	4,3	4,1	4,7	4,9	2,3	

Tabelle II (Fortsetzung)

		Vergleichsbeispiel		
		4	5	6
Zusammensetzung des Katalysators (Atomverhältnis)	Bi	-	1,2	1,2
	W	-	-	2,4
	Fe	0,35	0,35	0,35
	Mo	12	12	12
	A	Co 6,0	Co 6	Co 6
	B	K 0,5	K 0,5	K 0,5
	C	-	-	-
	D	Si 1,0	Si 1,0	Si 1,0
	Reaktionstemperatur (°C)	400	320	320
	Kontaktzeit (Sekunden)	2,5	2,5	2,5
Isobutylenumwandlung (Mol%)		11,1	90,2	92,3
Selektivität ausbeute (Mol%)	Methacrolein	58,6	86,3	86,1
	Methacrylsäure	18,9	4,3	3,9
	Methacrolein	6,5	77,8	79,5
	Methacrylsäure	2,1	3,9	3,6

Beispiel 24

- Unter Anwendung des Katalysators von Beispiel 14 wurde ein Ausgangsgas aus 6 Vol.% tert.-Butanol, 5 13,2 Vol.% Sauerstoff, 4 Vol.% Dampf und 76,8 Vol.% Stickstoff in das gleiche Reaktionsrohr wie in Beispiel 14 zur Oxidation des tert-Butanols während einer Kontaktzeit von 2,5 Sekunden und einer Temperatur des geschmolzenen Salzes von 330 °C eingeleitet. Es wurden 10 folgende Ergebnisse erhalten:
- Tert.-Butanolumwandlung: 100 %
 - Selektivität für Isobutylene: 1,5 %
 - Selektivität für Methacrolein: 85,2 %
 - Selektivität für Methacrylsäure: 2,6 %
 - 15 Ein-Durchgangsausbeute an Isobutylene: 1,5 %
 - Ein-Durchgangsausbeute an Methacrolein: 85,2 %
 - Ein-Durchgangsausbeute an Methacrylsäure: 2,6 %.